

【0027】これらの化合物を用いた正孔注入輸送層(3)の成膜は、透明電極の陽極(2)上に主に蒸着により形成されるが、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメチルフェニルシラン等の樹脂中に、分散させてスピンコート等の方法でコーティングすることによって形成することも可能である。正孔注入輸送層(3)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても $1\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.03\sim 0.1\mu\text{m}$ である。

【0028】テトラフェニルジアミン誘導体のように加熱により溶解する正孔注入輸送材料を用いた場合には、正孔注入輸送材料の蒸着中または蒸着後に、真空中または不活性ガス雰囲気下で蒸着膜の欠陥を除くため、融点程度以下の温度で基板加熱処理を行っても良い。また、銅フタロシアニンのように結晶性で蒸着膜表面が凹凸になりやすい正孔注入輸送材料を用いた場合には、蒸着中に基板冷却を行い非晶質な蒸着膜を得ることもできる。

【0029】次に正孔注入輸送層(3)上に、有機電子輸送発光層(4)を形成するが、有機電子輸送発光層(4)に用いる蛍光体は、可視領域に蛍光を有し、適当な方法で成膜できる任意の蛍光体が可能である。例えば、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン、ペリレン、テトラフェニルプタジエン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノールリチウム、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジクロロ, 8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、トリス(5-フルオロ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-(パラートシル)アミノキノリン)亜鉛錯体およびカドミウム錯体、1, 2, 3, 4-テトラフェニルプタジエン、ペンタフェニルプタジエン等があげられる。

【0030】有機電子輸送発光層(4)中の蛍光体は、発光波長変換、発光効率向上のために2種類以上の蛍光体を混合するか、多種類の蛍光体の発光層を2層以上積層してもよく、そのうちの一方は赤外域または紫外域に蛍光を示すものであってもよい。

【0031】有機電子輸送発光層(4)の成膜方法は、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンコートなどの方法でコーティングすることにより行なわれる。有機電子輸送発光層(4)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても $1\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.03\sim 0.1\mu\text{m}$ である。

【0032】次に有機電子輸送発光層(4)を有機発光層(7)と電子注入輸送層(8)とに機能分離して配する場合、電子注入輸送材料の好ましい条件は、電子移動度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機発光層材料のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベルの間にあり、仕事関数が有機発光層

材料より大きく、成膜性が良いことである。さらに陽極(2)が不透明で、透明もしくは半透明の陰極(5)から光を取り出す構成の素子においては少なくとも有機発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。例としては、BPBD、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシル-ビス-ベンズイミダゾールなどがあげられるが、上記例に特に限定されるものではない。

【0033】電子注入輸送層(8)の成膜方法は、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンコートなどの方法でコーティングすることにより行なわれる。電子注入輸送層(8)の膜厚は、 $1\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ である。

【0034】また、正孔注入輸送層、電子輸送発光層、電子注入輸送層の耐熱性を上げるため、各層の構成材料の例にあげた有機分子にビニル基、アリル基、メタクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシメチル基、アクリロイルオキシエチル基等の重合性置換基を、ひとつ以上導入し、成膜中または成膜後に各層をポリマー化してもよいし、各層の構成材料の例にあげた有機分子に1個以上のメチル基、エチル基等のアルキル基を導入してもよい。

【0035】また、ITOガラス基板と正孔注入輸送層との密着性を上げるため、ITO膜をシラン系、チタネート系カップリング剤で処理した後、正孔注入輸送層を設けてもよい。また、有機電子輸送発光層(4)または有機発光層(7)及び電子注入輸送層(8)を真空蒸着法により形成する際、蒸着中または蒸着後直ちに水素、アンモニア等の非電子吸引性または電子供与性のガスを真空槽に導入し有機分子に吸着させ、有機分子が空気中の酸素を吸着して膜の電気抵抗が増大することを防ぐこともできる。

【0036】次に、本発明による陰極(5)を有機電子輸送発光層(4)または電子注入輸送層(8)上に形成する。本発明の請求項1記載による陰極合金の主成分は、Li、Na、K等のアルカリ金属元素とアルカリ金属元素以外のより安定なMg、Al、In、Sn、Zn、Ag、Zr等の金属であるが、主成分以外に数モル%以内の不純物、添加物が含まれていても良い。アルカリ金属元素の仕事関数は、例えばLiは 2.9eV 、Naは 2.75eV 、Kは 2.15eV であるから、トリス(8-キノリノール)アルミニウムのLUMOレベルよりフェルミレベルが十分高く、効率的な電子注入が期待できるがアルカリ金属単体では空気中では非常に酸化し易いため有機薄膜EL素子の陰極として用いるのは困難であった。

【0037】そこで本発明ではアルカリ金属元素と、ア

ルカリ金属元素および第4周期より大きいアルカリ土類金属元素以外の金属元素の1種以上と合金化することにより安定化した。共蒸着等の方法により陰極を形成すると、素子を真空中から大気に出した場合においても、陰極内部までの急速な腐食は防がれる。これは合金化したことにより空気に触れる陰極表面に緻密な酸化膜が形成されるためと考えられる。この陰極中のアルカリ金属元素は6~30モル%とする。6モル%より少なくてもアルカリ金属元素を用いた効果がなく、30モル%以上であると湿気を含む空気に触れると陰極内部まで酸化、腐食が進行し易くなる。

【0038】また、図5に示すようにさらに腐食防止と陰極の導電性を増すために請求項2のように前記陰極上にアルカリ金属元素および第4周期より大きいアルカリ土類金属元素以外の金属元素からなる層を形成してもよい。このような金属の例としては、Mg、Sn、Al、In、Ni、Cu、Ag、Au、Pt、Zn等が挙げられる。

【0039】陰極(5)の形成方法は、抵抗加熱方式により 10^{-4} Torr オーダー以下の真空度の下で成分ごとに別々の蒸着源から水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着する。このとき、単層または積層した場合においても、0.1~0.3 μm 程度の膜厚で形成されるが、電子ビーム蒸着やスパッタリング法により共蒸着ではなく、合金ターゲットを用いて成膜することもできる。

【0040】次に素子の有機層、電極の酸化を防ぐために素子上に封止層(6)を形成する。封止層(6)は陰極(5)の形成後直ちに形成する。封止層材料の例としては、 SiO_2 、 SiO 、 GeO 、 MoO_3 等の酸化物、 MgF_2 、 LiF 、 BaF_2 、 AlF_3 、 FeF_3 等の弗化物、 GeS 、 SnS 等の硫化物等のバリアー性の高い無機化合物があげられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合して蒸着、スパッタリング法等により成膜する。抵抗加熱方式で蒸着する場合には、低温で蒸着できる GeO が優れている。

【0041】さらに湿気の浸入を防ぐ為に低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤等(15)を用いて、ガラス板(16)を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。有機物層の紫外線による劣化を防ぎ、EL素子の長寿命化を計るため、ITOガラス基板のガラス面上に、 ZnO 膜等からなる紫外線吸収層を設けたり、EL発光のスペクトルを変化させるために、カラーフィルター層や、EL発光を吸収して蛍光を発する物質の層を設けることもできる。

【0042】また、陽極のITOガラス基板上に金、白金、パラジウム等の単体金属または合金の可視光に対する半透明膜を積層した陽極と、不透明で可視光において高い反射率を有する陰極を用い、陽極と陰極の間隔がE

L発光波長の2分の1の整数倍に有機薄膜の屈折率で補正した値の厚さになるよう正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層等を積層し光共振器化することにより、EL発光波長領域において半値巾の狭いELスペクトルを得ることもできる。

【0043】以上のように構成した有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層(3)側を正として電源(11)にリード線(12)で接続し直流電圧を印加することにより空气中で安定に発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層(3)側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。また、以上のように構成した有機薄膜EL素子は、有機薄膜の吸収領域における光を照射することにより正孔注入輸送層側の電極が正になるよう光起電力が発生し、光電池としても機能する。

【0044】

【実施例】

<実施例1>

以下、本発明のEL素子の実施例を図1に従って、説明する。まず、透明絶縁性の基板(1)として、厚さ1.1mmのガラス板を用い、この上に1200ÅのITOを被覆して陽極(2)とした。この透明導電性ガラス基板を十分に洗浄後、正孔注入輸送層(3)として、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを500Å蒸着した。次に有機電子輸送発光層(4)としてトリス(8-キノリノール)アルミニウムを500Å蒸着し、その上面に陰極(5)としてMg-Na合金を共蒸着によりNaの割合が23モル%となるよう95Å蒸着した後、続けてMgだけを2140Å蒸着した。陰極(5)の仕事関数は光電子放出法により測定したところ、3.2eVであった。

【0045】最後に封止層(6)として GeO を1.8 μm 蒸着後、ガラス板(15)を紫外線硬化接着剤(16)で接着し密封した。この素子は3V以上の直流電圧印加により黄緑色に発光し、13Vにおいて10200 cd/m^2 の輝度を示した。このときの電流密度は53 mA/cm^2 であった。

【0046】

<実施例2>

実施例1と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層(3)、有機電子輸送発光層(4)を順に蒸着した上に陰極(5)としてMg-Li合金を共蒸着によりLiの割合が26モル%となるよう2200Å蒸着した。陰極(5)の仕事関数は光電子放出法により測定したところ約3.1eVであった。最後に封止層(6)としてLiFを1 μm 蒸着した。

【0047】この素子は、3V以上の直流電圧印加により黄緑色に発光し、17Vにおいて11123 cd/m^2 の輝度を示した。このときの電流密度は399 mA/cm^2 であった。

【 0 0 4 8 】

< 実施例 4 >

実施例 1 と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層 (3) を蒸着した後、クマリン 5 4 0 を 0 . 5 モル % 含むトリス (8 - キノリノール) アルミニウムを 5 0 0 Å 蒸着し、その上面に陰極 (6) として Mg - Li 合金を共蒸着により Li の割合が 2 6 モル % となるよう 1 0 0 Å 蒸着した後、続けて Mg だけを 2 1 0 0 Å 蒸着した。最後に封止層 (6) として GeO を 2 μ m 蒸着後、ガラス板 (1 5) を紫外線硬化接着剤 (1 6) で接着し密封した。この素子は空気中において 3 V 以上で緑色に発光し、1 4 V において 4 0 0 0 0 c d / m² の輝度を示した。このときの電流密度は 5 1 0 m A / c m² であった。なお、この素子は 3 か月以上空気中においてもほとんど劣化せず均一な面発光をした。

【 0 0 4 9 】

< 実施例 5 >

実施例 1 と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層 (3) 、有機電子輸送発光層 (4) を順に蒸着した上に陰極 (5) として Al - Li 合金を共蒸着により Li の割合が 2 8 モル % となるよう 2 2 0 0 Å 蒸着した。陰極 (5) の仕事関数は光電子放出法により測定したところ約 3 . 2 e V であった。最後に封止層 (6) として Li F を 0 . 7 μ m 蒸着した。この素子は 3 V 以上で黄緑色に発光し、最高輝度は 1 7 V において 1 0 3 2 2 c d / m² 、電流密度は 3 4 1 m A / c m² であった。

【 0 0 5 0 】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同様に透明導電性ガラス上に正孔注入輸送層 (3) 、有機電子輸送発光層 (4) を順に蒸着した上に陰極 (5) として Mg - Ag 合金を Ag の割合が 1 2 モル % となるように共蒸着により形成した。陰極 (5) の仕事関数は光電子放出法により測定したところ約 3 . 8 e V であった。最後に封止層 (6) として Mg F₂ を 0 . 3 μ m 蒸着した。この素子は 3 V 以上で黄緑色に発光し、最高輝度は 1 7 V において 5 9 9 0 c d / m² 、電流密度は 2 6 8 m A / c m² であった。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、有機薄膜 EL 素子の陰極としてアルカリ金属元素と他の金属とからなる比較的安定で低仕事関数の合金を用いるこ

とにより、有機電子輸送発光層への電子注入量を従来の Mg - Ag 合金からなる陰極を用いた場合に比較し、増やすことができ、有機薄膜 EL 素子の高輝度化に効果がある。

【 0 0 5 2 】 また、アルカリ金属を含む陰極上にアルカリ金属を含まない難腐食性金属陰極層を積層すること、および陰極 (素子が基板上に陰極から形成された場合は陽極) 上に金属酸化物、沸化物等の無機化合物から成る封止層を積層すること、および陰極 (素子が基板上に陰極から形成された場合は陽極) 上または封止層上にガラス板や金属板、プラスチック板等で有機薄膜 EL 素子を気密封止することは、有機薄膜 EL 素子の長寿命化に効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機薄膜 EL 素子の一実施例を示す説明図である。

【図 2】 本発明の有機薄膜 EL 素子の他の実施例を示す説明図である。

【図 3】 本発明の有機薄膜 EL 素子の他の実施例を示す説明図である。

【図 4】 本発明の有機薄膜 EL 素子の他の実施例を示す説明図である。

【図 5】 本発明の有機薄膜 EL 素子の他の実施例を示す説明図である。

【符号の説明】

- (1) 基板
- (2) 陽極
- (3) 正孔注入輸送層
- (4) 有機電子輸送発光層
- (5) 陰極
- (6) 封止層
- (7) 有機発光層
- (8) 電子注入輸送層
- (9) アルカリ金属を含む陰極層
- (1 0) 難腐食性陰極層
- (1 1) 電源
- (1 2) リード線
- (1 3) 陰極取り出し口
- (1 4) 陽極取り出し口
- (1 5) ガラス板
- (1 6) 接着剤